

⑤ Int. Cl².B 01 J 17/20
C 01 B 27/00
H 01 L 21/208

⑤② 日本分類

13(7) D 522
15 J 0
99(5) A 02
99(5) A 2
99(5) B 15

①⑨ 日本国特許庁

①① 特許出願公告

昭50-11870 JP 75011870B

特 許 公 報

④④ 公告 昭和50年(1975) 5月 7日

庁内整理番号 6514-4A

発明の数 1

(全 4 頁)

1

2

⑤④ III-V 族化合物結晶の製造方法

②① 特 願 昭 4 5 - 1 2 4 8 5 2

②② 出 願 昭 4 5 (1 9 7 0) 1 2 月 2 9 日

②③ 発 明 者 井上森雄

門真市大字門真 1 0 0 6 松下電子
工業株式会社内

同 高橋順一

同所

同 竹島真澄

同所

②④ 出 願 人 松下電子工業株式会社

門真市大字門真 1 0 0 6

②⑤ 代 理 人 弁理士 中尾敏男 外 1 名

図面の簡単な説明

第 1 図、第 2 図および第 3 図 a, b, c は本発明の製造方法に係る実施例装置の概要図である。

発明の詳細な説明

本発明は III-V 族化合物結晶の製造方法に関し、²⁰詳しくは、固体発光素子として有用な高純度、とりわけ酸素含有量の少ない結晶形成法に係る。

III-V 族化合物は、その半導体の性質を利用して、幾多の応用素子基体に実用されている。なかでも、固体発光素子はすぐれた特性のものが III-V²⁵ 化合物から製作されている。この種の素子をつくる場合、結晶の完全性、ないしは発光特性など、結晶基体に影響する特性等、を究明し、素子の要求する性能の結晶を得ることが当然に希求される。一例を GaAs の発光素子にとつて詳しくのべる。³⁰

固体発光素子としては、カリウム砒素 (GaAs) の n 型基板に p 型の不純物となる亜鉛 (Zn) を拡散導入したもの、あるいは n 型基板に p 型不純物源としてシリコン (Si) をドーブしたエピタキシャル成長層を形成したものが知られている。³⁵ 拡散導入された Zn は浅い不純物レベルをつくり、かつ放出される光子のエネルギー値はほとんど

GaAs の禁止帯幅のエネルギー値に相当するので、かかる Zn 拡散固体発光素子は放出された光子のバルク内での再吸収は大きく、外部量子効率を低くしている。これに反して、Si ドープによる接合体はこの Si がかなり深い不純物レベルを形成し、そのために放出される光子のエネルギーは禁止帯幅のエネルギー値より小さく、放出された光子のバルク内再吸収も小さいので、この種の固体発光素子は外部量子効率も高くなる。

一般に、Zn のように浅いレベルからの電子遷移時間等起因する発光立上り特性はおおよそ 1 ナノ秒と、きわめて短かく、一方、Si のように深いレベルによるものは、例えばドーブ濃度が $5 \times 10^{16} \text{ cm}^{-3}$ 程度で 100 ナノ秒程度と非常に長い。¹⁰ このことは Si ドープの場合は発光立上りがきわめて遅いことを示し、さらに、この電子遷移時間は Si ドープ濃度に逆比例する。¹⁵

そこで、発光立上りを早くするために、Si のドーブ濃度を高くすると、逆にトラップ濃度が増大し発光効率を著しく低減するという結果をまねく。

本発明者は上述のような液相エピタキシャル成長法を利用して基板上に pn 接合を形成する際、Si のドーブ濃度量と、トラップ濃度との関係を究明し、発光効率の高いかつ早い発光立上り特性を有する固体発光素子を実現した。

この種発光素子におけるトラップは結晶成長の際に導入される酸素に起因するものであり、本発明の素子では、この酸素によるトラップ濃度を 10^{14} cm^{-3} の桁以下に制御し、かつ Si のドーブ濃度を $5 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$ 以上になすことにより発光効率 4% 以上の高効率、かつ発光立上り特性が 10 ナノ秒以内の高速度発光 pn 接合素子が得られ、これは表示用固体発光ダイオード、あるいは、固体レーザに利用できる。

上記の固体発光素子を製作するには、以下の方法が有効である。

第 1 図は本発明の実施に使用した製造装置の主

3

要部分の断面図であり、縦形炉内に設置するべきつぼ2と同内に結晶成長用組成物および融体よりなる溶融物5を配し、この上方に基体3とその保持体6とをそなえている。しかして、基体3の保持体6は活性なカーボン、たとえば充分に空焼きされた黒鉛で製作されており、かつ同保持体6の先端は上記基体3の前方に延長せる爪状の粋端62をそなえたものであつて、結晶の成長工程に先がけて、この保持体の粋端62で上記溶融物を攪拌するようにしたものである。上記カーボン体の回転により、溶融物をかき混ぜる攪拌操作で、該溶融物中の酸素をカーボン体に吸着させる。すなわち、この系にあつては高温で、 $C + \frac{1}{2}O_2 \rightleftharpoons CO$ 、
ないしは $C + \frac{1}{2}O_2 \rightleftharpoons CO_2$ なる反応により、溶融物中の酸素濃度を低減することができる。しかも、この攪拌の過程で、つぼ内の溶融物5の表面部に浮遊している不溶の残滓7をもかき分け、その一部をカーボン粋端に引き寄せる役割をもなし、次工程で基体3が溶融物に浸漬されるときに溶液面を容易に露呈することができる。

第2図は上記の攪拌操作ののち、基板3を溶融物5内に浸漬した状態を示す。この状態では溶融物上の残滓7が液面張力によつて形成される保持体6の周辺の凹所に引き寄せられ、基板3が浸漬されるべき溶液面は清浄な部分である。

第3図は他の実施例装置であり、カーボン保持体6の改良型を用いる例である。この装置においては基体3を上記保持体6の下端で固定するようになしたもので、同図aは正面図、bは側面図、cはこれらが溶融物5内に浸漬された状態を示したものである。この場合には、上記カーボン保持体6と、基板3とは同時に溶融物5中に存在するが、高温、たとえば、GaAs-Ga溶液系で約800℃以上ならば、GaAsの基板3上にはほとんどGaAsが析出することはなく、この高温状態で溶融物を攪拌するときは、活性な上記カーボン保持体に酸素が吸着され、次の結晶成長の過程での結晶内への酸素導入量が低減される。したがつて、攪拌用のカーボン体は表面積を大きくする設計が望ましい。

実施例をのべるに、溶融物組成として、

Ga (ガリウム)	30 g
GaAs (ガリウム砒素)	2 g
Si (シリコン)	100 mg

4

を黒鉛るつぼ2内に充填し、第1図示の装置により約1ℓ/分の水素気流中で800℃に上記溶融物を保ち、n型GaAs基体3を保持したまま、その保持体を自在に回転させ、その先端62部で上記溶融物を10分間攪拌した。次に、上記n型GaAs基体3を溶融物中に浸漬させ、この状態で静止し、毎分1℃の冷却速度で溶融物を徐冷し、20分後に引上げる手順で、上記n型GaAs基体の表部に厚さ約15μのSiドープGaAsのエピタキシャル成長層を得た。本方法によれば、上記エピタキシャル成長層内のSiドープ濃度を $5 \times 10^{17} cm^{-3}$ 以上に保ち、かつ酸素によるトラップ濃度は $10^{14} cm^{-3}$ の桁以内に抑えられた。この結晶を用い、上記Siドープエピタキシャル層を厚さ約2μ程度まで蝕刻して、二領域に電極を設けて発光ダイオードを製作したものは、発光効率4%以上、発光立上り特性10ナノ秒以内の赤外(約940mμピーク波長)の発光を得た。

なお、上記実施例にあつては、第3図示の装置によつてもほぼ同等の好結果を得ることができた。

また、結晶成長に際し、溶融物組成中の融体Gaは、Sn(すず)もしくはAl(アルミニウム)におきかえることも可能で、さらに結晶基体3および組成物中の結晶素材もGaAsのほか、GaP, Ga, Al, Pなど、Ⅲ族およびⅤ族の元素で置き換えても、エピタキシャル成長層の酸素トラップ濃度が著しく低減できる。

以上、本発明の方法は、Ⅲ-Ⅴ族化合物の組成体を含む溶融物中から上記Ⅲ-Ⅴ族化合物の所定基板上に液相エピタキシャル成長層を形成する方法において、上記溶融物をカーボン体により攪拌してこのカーボン体に溶融物中の酸素を吸着させて除去する工程をそなえることを特徴とし、しかるのち、同溶融物中に上記基体を浸漬したまま徐冷せしめてエピタキシャル成長層を得るのである。本方法にしたがえば、溶融物内の酸素を上記カーボンと反応させて容易に系外に除去することができ、この方法は固体発光素子等、とくに無酸素結晶を要する場合に、頗る有用である。

⑤特許請求の範囲

Ⅲ-Ⅴ族化合物の組成体を含む溶融部中から所定基板上に、液相結晶成長法により、上記組成体の成長層を形成する方法において、上記溶融物をカーボン体により攪拌してこのカーボン体に溶

5

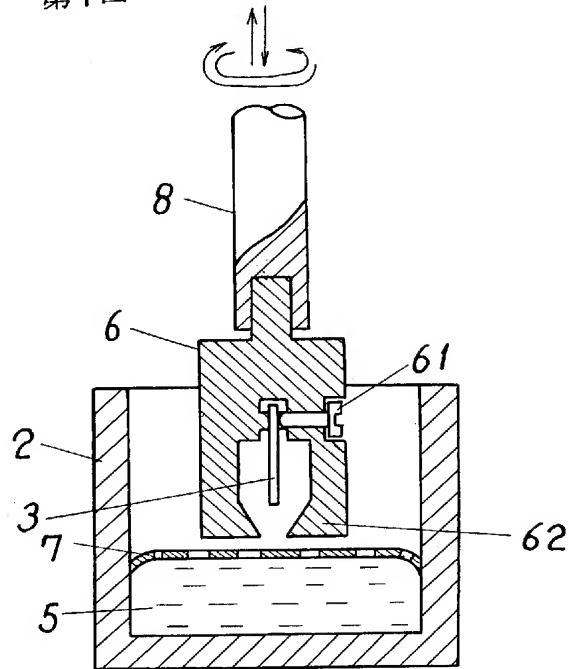
6

融物中の酸素を吸着させて除去する工程をそなえたことを特徴とするⅢ-Ⅴ族化合物結晶の製造方法。

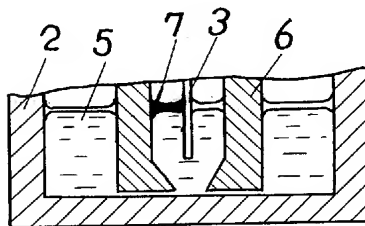
⑤引用文献

特 公 昭45-40452

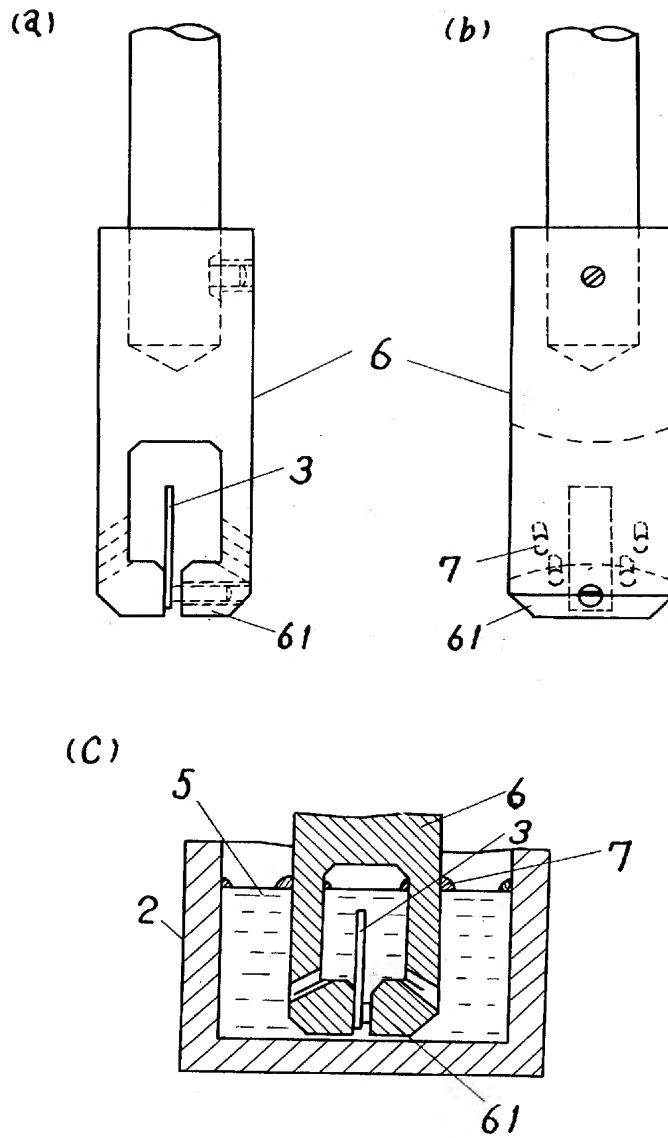
第1図



第2図



第3図



DERWENT-ACC-NO: 1975-36922W**DERWENT-WEEK:** 197522*COPYRIGHT 2008 DERWENT INFORMATION LTD*

TITLE: Gp. III V cpd. crystals as light emissive diodes -
prepd. by epitaxial growth from soln. using
carbon stirrer to absorb oxygen

PATENT-ASSIGNEE: MATSUSHITA ELECTRONICS CORP[MATE]**PATENT-FAMILY:**

PUB-NO	PUB-DATE	LANGUAGE
---------------	-----------------	-----------------

JP 75011870 B	May 7, 1975	JA
---------------	-------------	----

APPLICATION-DATA:

PUB-NO	APPL-DESCRIPTOR	APPL-NO	APPL-DATE
JP 75011870B	N/A	1970JP- 124852	December 29, 1970

ABSTRACTED-PUB-NO: JP 75011870 B**BASIC-ABSTRACT:**

A Gp. III - V cpd. crystal is prep'd. by liquid phase epitaxial growth on a base in molten soln. contg. a Gp. III-V, characterised by stirring the molten soln. with a carbon stirrer so as to absorb oxygen in the soln. This is an improved method for prepg. light emissive diodes of higher purity contg. less oxygen, i.e. GaAs, GaP, etc. being doped with Si. To gain higher light emission efficiency and also higher emission rise property in light emission diodes, oxygen must be removed from the molten soln. by absorbing oxygen with the carbon stirrer.

TITLE-TERMS: GROUP COMPOUND CRYSTAL LIGHT EMIT
DIODE PREPARATION EPITAXIAL GROWTH
SOLUTION CARBON STIR ABSORB OXYGEN

DERWENT-CLASS: L03 U11 X12

CPI-CODES: L03-D02A;